

KAROL MIŃKOWSKI, STANISŁAW GRZEŚKIEWICZ,
MARZENA JERZEWSKA

OCENA WARTOŚCI ODŻYWCZEJ OLEJÓW ROŚLINNYCH O DUŻEJ ZAWARTOŚCI KWASÓW LINOLENOWYCH NA PODSTAWIE SKŁADU KWASÓW TŁUSZCZOWYCH, TOKOFEROLI I STEROLI

Streszczenie

Celem pracy była ocena wartości odżywczej olejów roślinnych, o dużej zawartości kwasów linolenowych, na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli.

Badaniom poddano oleje roślinne: tłoczone na zimno – lniany, lniankowy, ogórecznikowy, żmijowcowy oraz rafinowany – z nasion czarnej porzeczki. Oznaczano skład i zawartość: kwasów tłuszczowych, tokoferoli i fitosteroli. Badane oleje charakteryzowały się znaczną wartością żywieniową dzięki dużej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych, zwłaszcza polienowych (50 - 80 %), należących głównie do rodzin *n-3*. Dobrym źródłem kwasów z rodziny *n-3* są oleje: lniany, żmijowcowy i lniankowy. Optymalna wzajemna proporcja (4 : 1) pomiędzy kwasami z rodziny *n-6* i *n-3* występuje w oleju z nasion czarnej porzeczki. Olej ogórecznikowy, żmijowcowy oraz olej z nasion czarnej porzeczki zawierają rzadko występujące, cenne pod względem żywieniowym kwasy tłuszczowe γ -linolenowy i stearydonowy. Olej z nasion czarnej porzeczki jest znaczącym źródłem witaminy E. Niski współczynnik Harris'a oleju lnianego, a także lniankowego, ogórecznikowego i żmijowcowego wskazuje na potrzebę ich wzbogacania w witaminę E. Badane oleje zawierają niedużo fitosteroli, wśród których dominuje β -sitosterol.

Słowa kluczowe: oleje roślinne, wartość odżywcza, kwasy tłuszczowe, tokoferole, sterole

Wprowadzenie

Tłuszcze należą do podstawowych składników żywności i wywierają wpływ na zdrowie człowieka, głównie poprzez działanie kwasów tłuszczowych, steroli (cholesterol i sterole roślinne) oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach. Organizm człowieka zużywa kwasy tłuszczowe dostarczane z żywnością, a ponadto są one syntetyzowane w samym organizmie. Kwasy tłuszczowe nasycone (SFA) i monoenowe (MUFA),

podobnie jak cholesterol, mogą być w nim syntetyzowane, natomiast kwasy polienowe (PUFA) nie podlegają syntezie ze względu na brak układów enzymatycznych zdolnych do wprowadzania wiązań podwójnych w pozycjach *n-6* i *n-3* łańcucha węglowego i muszą być dostarczone z zewnątrz.

Kwasy nasycone są przede wszystkim źródłem energii dla organizmu. Kwasy te spożywane w większych ilościach podnoszą jednak poziom miażdżycorodnych lipoprotein (LDL) we krwi i zwiększają jej krzepliwość, a ich niekorzystna rola w powstawaniu miażdżycy i występowaniu niedokrwiennej choroby serca jest powszechnie znana [19, 21, 26]. Dlatego też ich spożycie powinno być ograniczane. Według Germana i Dilarda [7] wpływ poszczególnych nasyconych kwasów na organizm człowieka jest dość zróżnicowany. SFA powinny dostarczać mniej niż 10 % dziennego zapotrzebowania energetycznego, istnieją tendencje do dalszego obniżania tego limitu [21].

Kwasy monoenowe mogą być wykorzystywane jako źródło energii. Ponadto nie wywierają niekorzystnego wpływu na lipoproteiny i krzepliwość krwi. Są one skuteczne (szczególnie kwas oleinowy) w obniżaniu zawartości cholesterolu w osoczu krwi. Dlatego też powinny być preferowane w żywieniu, a ich spożycie może sięgać nawet 20 % zapotrzebowania energetycznego [21].

Polienowe kwasy tłuszczowe wywierają największy wpływ na wartość odżywczą tłuszczu, przede wszystkim ze względu na kwas linolowy (LA) i α -linolenowy (ALA), które tworzą pulę tzw. niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT). O szczególnej roli tych kwasów decyduje fakt, że są one materiałem wyjściowym do biosyntezy ikozanoidów, biorą udział w transporcie oraz utlenianiu cholesterolu, a także są składnikami lipidów błon komórkowych [26]. Są one konieczne do prawidłowego rozwoju młodych organizmów i utrzymania dobrego stanu zdrowia przez całe życie [1, 19, 26].

Wśród polienowych kwasów tłuszczowych wyróżnia się dwie rodziny, *n-6* i *n-3*, pełniące ważne, ale zróżnicowane role w organizmie człowieka. Istotne prozdrowotne znaczenie kwasów z rodziny *n-6* uwidacznia się głównie w chorobach układu sercowo-naczyniowego oraz wielu innych stanach chorobowych [1, 19, 25]. Ostatnio dużo uwagi przywiązuje się zwłaszcza do kwasów z rodziny *n-3*, które, oprócz zbliżonych do *n-6*, pełnią jeszcze inne funkcje, stanowiąc istotny składnik mózgu, komórek nerwowych, komórek mięśnia sercowego i siatkówki oka [26]. Wywierają one korzystny wpływ na organizm przede wszystkim poprzez redukcję czynników nadmiernego krzepnięcia krwi, a także działanie hipotensyjne [1, 12, 19, 25].

Pod względem żywieniowym interesująca jest rola kwasu γ -linolenowego (GLA) i stearydonowego (SDA), powstających w pierwszym etapie enzymatycznej konwersji kwasu linolowego i α -linolenowego. Ich obecność w diecie usprawnia metabolizm kwasów tłuszczowych szeregu *n-6* (GLA) i *n-3* (SDA) w przypadkach, kiedy z różnych przyczyn osłabieniu uległa aktywność enzymu δ -6 desaturazy [4, 9, 10].

Według specjalistów żywienia człowieka [1, 11, 26] ważna jest wzajemna proporcja kwasów z rodziny $n-6$ do $n-3$ w diecie, która powinna wynosić $(4 - 5) : 1$, a nawet mniej [21]. Nadmierna dysproporcja pomiędzy kwasami z rodziny $n-6$ i $n-3$ w diecie może zakłócić równowagę w ilości syntetyzowanych, często antagonistycznie działających, ikozanoidów, prowadząc do określonych stanów patofizjologicznych [1, 19, 25].

Oprócz kwasów tłuszczowych na szczególną uwagę zasługują także lipofilne składniki olejów roślinnych wykazujące aktywność E-witaminową (tokoferole) oraz obniżające poziom cholesterolu (fitosterole). Tokoferole są także związkami chroniącymi organizm przed nadmiarem wolnych rodników i innych reaktywnych form tlenu.

Aktywność witaminowa poszczególnych homologów tokoferoli jest różnie oceniana. Jak podają Ziemiański i Budzyńska-Topolowska [26], największą aktywnością witaminową charakteryzuje się α -T, β -T wykazuje 30 - 35 %, γ -T 10 - 20 %, a δ -T 1 % jego aktywności. Zbliżone dane prezentują Shahidi i Shukla [20]. Z kolei według Maga i Reicherta [15] aktywność witaminową wykazuje tylko homolog α -T, a pozostałe, pomimo że są absorbowane, nie ulegają w organizmie człowieka konwersji do formy α -T. Ścisłe związany z zawartością ekwiwalentu witaminy E i polienowych kwasów tłuszczowych jest współczynnik Harrisa, którego optymalna wartość powinna być bliska 0,6 [23].

Tokoferole są również silnymi naturalnymi antyoksydantami chroniącymi organizm przed nadmiarem wolnych rodników w przemianach metabolicznych. Ich działanie związane jest z inhibicją oksydacji lipidów ustrojowych i tłuszczów żywności [26]. Przeciwutleniająca aktywność homologicznych tokoferoli *in vivo* kształtuje się w następującej kolejności: α -T > β -T > γ -T > δ -T, natomiast ich aktywność *in vitro* jest odwrotna [3, 6, 24].

Sterole stanowią ważną grupę związków obecnych w olejach roślinnych, wywierających istotny wpływ na organizm człowieka. Znaczne zwiększenie spożycia fitosteroli jest efektywnym sposobem zwalczania hipercholesterolemii, poprzez zmniejszenie stężenia cholesterolu we krwi, przyczyniającym się tym samym do ograniczenia chorób układu sercowo-naczyniowego. Pełnią one także rolę biologicznych przeciwutleniaczy [2, 13]. Główne sterole olejów roślinnych to: β -sitosterol, campesterol, stigmasterol, Δ -5 avenasterol i brassicasterol [20, 26].

Celem pracy była ocena wartości odżywczej olejów roślinnych o wysokiej zawartości kwasów linolenowych, na podstawie składu kwasów tłuszczowych, tokoferoli i steroli.

Material i metody badań

Badaniom poddawano oleje:

- tłoczone na zimno: lniany (Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich, Poznań), lniankowy, inaczej rydzowy (SGNP SemCo, Śmiłowo), zmijowcowy (SGNP SemCo, Śmiłowo), ogórecznikowy (SPRP GAL, Poznań),
- rafinowany: olej z nasion czarnej porzeczki (Henry Lamotte GmbH, Hamburg, Niemcy). Jest on wydobywany i oczyszczany z zastosowaniem ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym. Oleje w trakcie badań przechowywano w temperaturze $-18 \div -22$ °C, bez dostępu światła.

Badania analityczne prowadzono z wykorzystaniem poniższych metod analitycznych.

Oznaczanie składu kwasów tłuszczowych wykonywano metodą GC (HP 6890 II z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym) wg PN-EN ISO 5508:1996 [16]. Do rozdzielu estrów stosowano wysokopolarną kolumnę kapilarną BPX 70 (60 m × 0,25 mm, 25 μm). Warunki analizy: temp. kolumny programowana w zakresie 140 - 210 °C, temp. dozownika: 210 °C, temp. detektora 250 °C, gaz nośny: hel.

Oznaczanie zawartości tokoferoli wykonywano metodą HPLC (HP 1100 z detektorem UV) wg PN-EN 12822:2002 [18]. Do rozdzielu stosowano kolumnę Supelcosil LC-18 (25 cm × 4,6 mm, 5 μm). Rozdział prowadzono w temp. 30 °C, przy przepływie fazy ruchomej (metanol : woda, 97 : 3) 1 ml/min. Oznaczano homologię α, γ i δ przy długości fali 292 nm. Wzorce poszczególnych tokoferoli pochodziły z firmy Sigma Aldrich, Poznań. Zawartość ekwiwalentu witaminy E (C_E) wyliczano według Eitenmiller'a i wsp. [5]:

$$C_E = C_1 + 0,1C_2 + 0,01C_3,$$

gdzie: C_1 – zawartość homologu α-T [mg/100 g], C_2 – zawartość homologu γ-T [mg/100 g], C_3 – zawartość homologu δ-T [mg/100 g].

Współczynnik Harrisa wyliczano jako stosunek zawartości ekwiwalentu witaminy E [mg] do zawartości polienowych kwasów tłuszczowych [g] w 100 g oleju [23].

Oznaczanie zawartości steroli wykonywano metodą GC (Agilent 6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym) wg PN-EN ISO 12228:2002 [17]. Do rozdzielu stosowano kolumnę kapilarną HP-1 (25 m × 0,20 mm, 0,11 μm). Warunki analizy: temp. kolumny programowana w zakresie 250 – 300 °C, temp. detektora – 310 °C, temp. dozownika – 280 °C, dozowanie próbki dzielnikowe 25 : 1, gaz nośny – hel.

Wyniki i dyskusja

O wartości odżywczej tłuszczów decyduje przede wszystkim skład i zawartość kwasów tłuszczowych. Zbiornicze zestawienie wyników obrazujące zawartość poszcze-

gólnych grup kwasów tłuszczowych, a także ich wzajemne proporcje zamieszczono w tab. 1.

Tabela 1

Udział [% m/m] i wzajemne proporcje poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w badanych olejach.
Per cent content [% w/w] and mutual proportions of individual groups of fatty acids in oils analyzed.

Wyróżnik Item	Udział i proporcje składników / Per cent content and ratio of the components				
	lniany flax	lniankowy camelina	ogórecznikowy borage	z czarnej porzeczki blackcurrant	zmijowcowy echium
Σ SFA	9,8 ^a ± 0,4	8,7 ^b ± 0,3	13,4 ^c ± 0,4	7,9 ^d ± 0,2	10,4 ^e ± 0,3
Σ MUFA	21,2 ^a ± 0,6	38,6 ^b ± 0,8	24,2 ^c ± 0,5	14,3 ^d ± 0,4	17,3 ^e ± 0,5
Σ PUFA	69,0 ^a ± 1,0	52,7 ^b ± 0,9	62,4 ^c ± 0,9	77,8 ^d ± 1,1	72,3 ^e ± 0,8
Σ PUFA n-6	16,2 ^a ± 0,6	17,0 ^a ± 0,4	61,6 ^c ± 0,7	62,0 ^c ± 0,8	28,4 ^e ± 0,5
Σ PUFA n-3	52,7 ^a ± 1,7	35,6 ^b ± 1,5	0,6 ^c ± 0,1	15,4 ^d ± 0,4	43,6 ^e ± 1,0
NNKT / EFA	68,9 ^a ± 1,0	51,2 ^b ± 0,9	37,7 ^c ± 1,2	62,1 ^d ± 0,8	48,9 ^e ± 0,9
GLA + SDA	0,0	0,0	24,3 ± 0,8	15,1 ± 0,3	23,0 ± 0,5
PUFA n-6/PUFA n-3	1:3,3	1:2,1	102,7:1	4,0:1	1:1,5

Objaśnienia: / Explanatory notes:

n = 6 (3×2);

Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami w rzędach różnią się statystycznie istotnie [-] ($P \leq 0,05$) / Mean values denoted by different indices in the rows differ statistically significantly ($P \leq 0.05$).

SFA – nasycone kwasy tłuszczowe / Saturated Fatty Acids, MUFA – monoenowe kwasy tłuszczowe / Mono-unsaturated Fatty Acids; PUFA – polienowe kwasy tłuszczowe / Polyenic Fatty Acids; PUFA n-6 – polienowe kwasy tłuszczowe z rodziny n-6 / Polyenic Fatty Acids from n-6 family; PUFA n-3 – polienowe kwasy tłuszczowe z rodziny n-3 / Polyenic Fatty Acids from n-3 family; NNKT – niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe / Essential Fatty Acids; GLA – kwas γ -linolenowy / γ -linolenic acid; SDA – kwas stearydonowy / stearidonic acid.

Udział kwasów nasyconych w całkowitej puli kwasów tłuszczowych utrzymywał się w zakresie: od 7,9 % w oleju z nasion czarnej porzeczki do 13,4 % w oleju ogórecznikowym. Poziom SFA w badanych olejach był nieznacznie wyższy niż w charakteryzującym się niewielką zawartością kwasów nasyconych oleju rzepakowym, ale korzystnie niższy w porównaniu z innymi powszechnie spożywanymi olejami, takimi jak: sojowy, słonecznikowy, oliwkowy czy kukurydziany. Dane dotyczące zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w wybranych olejach, zestawione na podstawie cytowanej literatury, zamieszczono w tab. 2.

Zawartość kwasów monoenowych w badanych olejach była wyraźnie większa i bardziej zróżnicowana w porównaniu z kwasami nasyconymi. Wynosiła od 14,3 %

w oleju z nasion czarnej porzeczki do 38,6 % w oleju lniankowym. Są to ilości znacznie mniejsze niż występujące w oleju rzepakowym, oliwkowym czy arachidowym, ale zbliżone do występujących w oleju słonecznikowym, sojowym i kukurydzianym.

Tabela 2

Udział [% m/m] poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w wybranych olejach porównawczych.
Per cent content [% w/w] of individual groups of fatty acids in selected comparative oils.

Wyróżniki Item	Udział i proporcje składników / Per cent content and ratio of the components						
	rzepakowy rapeseed	sojowy soybean	słonecznikowy sunflower	oliwkowy olive	kukurydziany corn	arachidowy peanut	krokozowy safflower
ΣSFA	7,4	18,9	11,9	14,1	14,0	17,3	10,8
ΣMUFA	61,6	30,8	21,0	77,0	25,1	55,9	13,3
ΣPUFA	31,0	50,3	67,1	8,9	60,9	27,6	75,9
ΣPUFA n-6	21,3	47,3	66,7	8,3	60,2	27,4	75,4
ΣPUFA n-3	9,7	3,0	0,0	0,6	0,7	0,0	0,5
NNKT / EFA	31,0	50,3	66,7	8,9	60,9	27,4	75,9

Objaśnienia jak pod tab. 1 / Explanatory notes as under Tab. 1.

Wśród kwasów monoenowych dominował kwas oleinowy. W niektórych badanych olejach, w ilościach do 3 %, obecny był kwas erukowy (C22:1), którego niekorzystna rola w otłuszczaniu mięśnia sercowego jest powszechnie znana. W oleju lniankowym, w ilości około 20 %, występował kwas ikozenowy (C20:1), lokujący się pod względem długości łańcucha węglowodorowego pomiędzy kwasem oleinowym (korzystnym) i erukowym (niekorzystnym).

Zawartość kwasów polienowych (PUFA) wahała się od około 50 do 80 %. Najmniej było ich w oleju lniankowym (52,7 %), a najwięcej w oleju z nasion czarnej porzeczki (77,8 %). Pod tym względem olej z nasion czarnej porzeczki przewyższał, a żmijowcowy odpowiadał olejowi krokozowemu, olej ogórecznikowy i lniany wyraźnie przewyższały olej słonecznikowy i sojowy, a lniankowy odpowiadał sojowemu.

PUFA *n-6* reprezentował kwas linolowy oraz γ -linolenowy. Ich zawartość w oleju lnianym i lniankowym wynosiła od 16 do 17 % (LA), a więc mniej niż w niezbyt bogatym w te kwasy oleju rzepakowym (LA), natomiast w oleju żmijowcowym (LA + GLA) na poziomie średnim (28,4 %), odpowiadającym olejowi arachidowemu. Dwa pozostałe oleje: ogórecznikowy i z nasion czarnej porzeczki charakteryzowały się wy-

soką zawartością wynoszącą powyżej 60 % (LA + GLA), czyli dorównującą tej, jaka występuje w oleju słonecznikowym, kukurydzianym i sojowym (LA). Jednak z powodu dużej dostępności tych ostatnich, oba badane oleje należy traktować przede wszystkim jako źródło GLA.

Spośród PUFA *n-3* występowały kwasy osiemnastowęglowe – α -linolenowy i stearydonowy (SDA). Najbogatszym ich źródłem był olej lniany (52,7 %, ALA), bogatymi żmijowcowy (43,6 %, ALA+SDA) oraz lniankowy (35,6 %, ALA). Olej z nasion czarnej porzeczki zawierał ich ok. 15 %, a ogórecznikowy tylko 0,6 %. Trzy pierwsze oleje zaliczane są do najbogatszych źródeł C18 PUFA *n-3*. Wśród popularnych olejów nieduże ich ilości zawiera tylko olej rzepakowy (do 10 %) i sojowy (do 8 %). Porównawcze badania prowadzone w Finlandii przez Tahvonena i wsp. [22], dotyczące suplementacji diety olejem z nasion czarnej porzeczki zawierającym 14,5 % kwasu α -linolenowego i 2,7 % kwasu stearydynowego wykazały, że może on być alternatywą dla olejów rybnych, jako źródło kwasów tłuszczowych z rodziny *n-3*. Przy określaniu zawartości kwasu α -linolenowego w diecie należy pamiętać o niskim stopniu konwersji tego kwasu w ustroju człowieka do kwasu ikozapentaenowego (EPA), wynoszącym około 20 % [14].

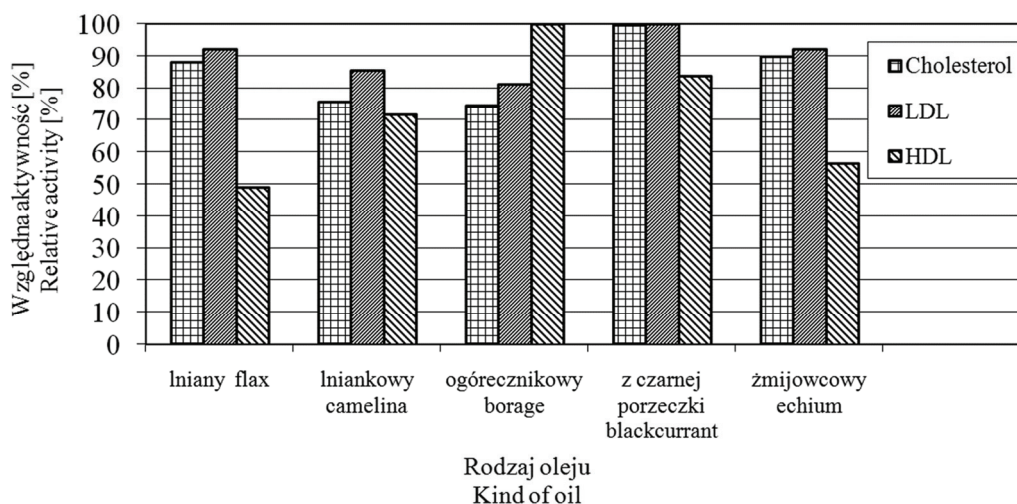
Zawartość NNKT w badanych olejach była duża i zróżnicowana, od blisko 38 % w oleju ogórecznikowym do prawie 69 % w oleju lnianym. W oleju lnianym było ich więcej, a w oleju z nasion czarnej porzeczki na zbliżonym poziomie, jak w oleju słonecznikowym. Pod względem zawartości NNKT olej lniankowy i żmijowcowy odpowiadały olejowi sojowemu, a najmniej zasobny olej ogórecznikowy zawierał ich więcej niż rzepakowy czy arachidowy. Tak duża zawartość NNKT świadczy o wysokiej wartości odżywczej badanych olejów.

Na podstawie zawartości poszczególnych grup kwasów tłuszczowych w ich całkowitej puli, oszacowano przypuszczalny wpływ poszczególnych olejów na profil lipidowy w surowicy krwi, to jest obniżanie stężenia cholesterolu całkowitego i LDL oraz podwyższanie HDL [19]. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rys. 1.

Największą aktywność w kierunku obniżaniu stężenia cholesterolu całkowitego i LDL wykazywał w tym porównaniu olej z nasion czarnej porzeczki, żmijowcowy i lniany natomiast w podwyższaniu HDL olej ogórecznikowy.

Badane oleje okazały się dobrym źródłem niektórych polienowych kwasów tłuszczowych, powstających w pierwszym etapie enzymatycznej konwersji kwasu linolowego i α -linolenowego, tj. kwasu γ -linolenowego i stearydonowego. GLA obecny był w znaczących ilościach przede wszystkim w oleju ogórecznikowym (24,1 %), z nasion czarnej porzeczki (12,7 %) i żmijowcowym (10,6 %), a SDA w oleju żmijowcowym (12,4 %), z nasion czarnej porzeczki (2,4 %) i ogórecznikowym (0,4%). Popularne oleje roślinne nie zawierają tych kwasów. Znaczące ilości GLA i SDA w oleju ogó-

recznikowym, żmijowcowym, a także z nasion czarnej porzeczki zdecydowanie podwyższają ich wartość odżywczą.



Rys. 1. Szacunkowa, względna aktywność olejów w obniżaniu stężenia cholesterolu całkowitego i LDL oraz podwyższaniu HDL w surowicy krwi.

Fig. 1. Estimated, relative activity of oils while decreasing the concentration of total cholesterol and LDL, and increasing of HDL in blood serum.

Zalecana przez specjalistów żywienia człowieka [1, 11, 26] prawidłowa wzajemna proporcja kwasów z rodziny *n-6* do *n-3* w diecie występuje tylko w oleju z nasion czarnej porzeczki (4 : 1). Proporcja ta jest zachowana przy bardzo wysokiej zawartości kwasów należących do obu rodzin. Olej ten stanowi zatem bogate (77,2 % PUFA) i zbilansowane źródło NNKT. Spośród pozostałych olejów, lniany i lniankowy należy traktować przede wszystkim jako bogate źródła kwasów tłuszczowych z rodziny *n-3*, których ilość 2 – 3-krotnie przewyższa zawartość kwasów z rodziny *n-6*. Olej żmijowcowy zawiera półtorakrotnie więcej kwasów z rodziny *n-3*, ale jest także dobrym źródłem kwasów *n-6*, natomiast w oleju ogórecznikowym zdecydowanie dominują kwasy z rodziny *n-6*.

Biorąc pod uwagę skład i zawartość tokoferoli w olejach można wnioskować o ich aktywności witaminowej (jako witaminy E) oraz antyoksydacyjnej. Zawartość poszczególnych homologów tokoferoli, wyliczony ekwiwalent witaminy E jako α -TE oraz współczynnik Harrisa poszczególnych olejów zamieszczono w tab. 3.

Na zawartość ekwiwalentu witaminy E w oleju lnianym, lniankowym i ogórecznikowym, oprócz homologu α -T, wyraźny wpływ wywarła także obecność homologu γ -T. Pomimo tego wymienione oleje oraz olej żmijowcowy zawierały niewiele wita-

miny E, poniżej 10 mg/100 g. Bardzo korzystnie wyróżnił się olej z nasion czarnej porzeczki, stanowiący bogate źródło witaminy E (52,5 mg/100 g). Dorównuje on pod tym względem olejowi słonecznikowemu, a dwukrotnie przewyższa olej rzepakowy [26].

Tabela 3

Zawartość homologów tokoferoli i ekwiwalentu witaminy E [mg/100g] oraz współczynnik Harrisa w badanych olejach.

Content of tocopherol homologues and vitamin E equivalent [mg/100 g], as well as Harris coefficient in oils analyzed.

Tokoferol Tocopherols	Rodzaj oleju / Type of oil				
	lniany flax	lniankowy camelina	ogórecznikowy borage	z czarnej porzeczki blackcurrant	żmijowcowy echium
Alpha	0,4 ^a ± 0,0	2,7 ^b ± 0,1	1,6 ^c ± 0,0	45,3 ^d ± 1,8	3,9 ^e ± 0,1
Gamma	48,8 ^a ± 2,2	67,4 ^b ± 2,8	24,7 ^c ± 1,0	71,1 ^d ± 3,0	19,9 ^e ± 0,8
Delta	1,4 ^a ± 0,0	1,2 ^a ± 0,0	114,8 ^c ± 3,8	6,7 ^d ± 0,2	1,9 ^a ± 0,0
Total	505,9 ^a ± 18,9	713,6 ^b ± 26,2	1410,2 ^c ± 40,1	1231,6 ^d ± 33,2	257,7 ^e ± 8,7
α-TE	5,3 ^a ± 0,1	9,5 ^b ± 0,3	5,2 ^a ± 0,1	52,5 ^d ± 1,8	5,9 ^c ± 0,1
Współczynnik Harrisa Harris Coefficient	0,1	0,2	0,1	0,7	0,1

Objaśnienia: / Explanatory notes:

n = 6 (3×2);

Wartości średnie oznaczone różnymi indeksami w rzędach różnią się statystycznie istotnie [-] ($P \leq 0,05$) / Mean values denoted by different indices in the rows differ statistically significantly ($P \leq 0,05$).

Współczynnik Harrisa trzech olejów – lnianego, ogórecznikowego i żmijowcowego wynosił tylko 0,1, a lniankowego 0,2. Wskazuje to na zbyt małą zawartość ekwiwalentu witaminy E w odniesieniu do dużej zawartości PUFA. Istnieje zatem potrzeba wzbogacania tych olejów w witaminę E tak, aby uzyskać zalecaną wartość współczynnika Harrisa (0,6). Jedynie olej z nasion czarnej porzeczki ze współczynnikiem 0,7 wyróżnił się pod tym względem bardzo korzystnie.

W porównaniu z takimi olejami, jak: kukurydziany, z zarodków pszenicy, rzepakowy, ryżowy czy sezamowy nie można badanych olejów uznać za bogate źródła fitosteroli (tab. 4). Zawartość tych związków kształtowała się na stosunkowo niskim poziomie – od 320 mg/100 g (olej ogórecznikowy) do 560 mg/100 g (olej z nasion czarnej porzeczki) – zbliżonym do tego, jaki jest w olejach sojowym i słonecznikowym [20, 26]. Skład steroli w poszczególnych olejach był dość zróżnicowany. W każdym

z nich dominował β -sitosterol, szczególnie pożądanym pod względem żywieniowym, stanowiący od 38 % (olej ogórecznikowy) do 82 % (olej z nasion czarnej porzeczki) całkowitej puli steroli. Drugim pod względem zawartości był campesterol od 9 % (olej z nasion czarnej porzeczki) do 37 % (olej żmijowcowy). Znaczące były także ilości $\Delta 5$ -avenasterolu. Pozostałe sterole występowały w zdecydowanie mniejszych ilościach, a ich łączny udział wynosił od 5 do 9 % (tab. 4).

Tabela 4

Skład i zawartość steroli [mg/100 g] w badanych olejach.
Composition and content of sterols [mg/100 g] in oils analyzed.

Sterole Sterols	Rodzaj oleju / Type of oil				
	lniany flax	lniankowy camelina	ogórecznikowy borage	z czarnej porzeczki blackcurrant	żmijowcowy echium
Brassicasterol	4,1 ^a ±0,2	27,0 ^b ±1,3	0,3 ^c ±0,0	0,0	0,0
Campesterol	132,4 ^a ±5,3	114,1 ^b ±4,8	83,2 ^c ±3,7	48,9 ^d ±2,2	155,1 ^e ±6,7
Stigmasterol	27,3 ^a ±1,2	0,0	7,5 ^c ±0,3	5,6 ^d ±0,2	11,0 ^e ±0,5
β -Sitosterol	238,0 ^a ±10,1	311,2 ^b ±12,5	131,0 ^c ±5,8	463,4 ^d ±19,2	161,7 ^e ±7,7
$\Delta 5$ Avenasterol	69,5 ^a ±2,8	54,7 ^b ±2,7	75,1 ^c ±3,4	13,1 ^d ±0,5	82,8 ^e ±3,5
$\Delta 7$ Stigmasterol	3,2 ^a ±0,1	3,9 ^a ±0,2	21,0 ^c ±0,9	23,0 ^d ±1,2	12,7 ^e ±0,6
$\Delta 7$ Avenasterol	0,9 ^a ±0,0	0,0	1,4 ^c ±0,1	8,1 ^d ±0,4	1,6 ^c ±0,1
Razem - Total	475,4 ^a ±19,7	510,9 ^b ±20,5	319,5 ^c ±14,2	562,1 ^d ±23,7	424,9 ^e ±19,3

Objaśnienia jak pod tab. 3. / Explanatory notes as in Tab. 3.

Wnioski

1. Badane oleje charakteryzują się szczególnie wysoką wartością odżywczą dzięki znacznej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych (90 %), zwłaszcza polienurowych (50 - 80 %), należących głównie do rodziny *n-3*. Doskonałym źródłem kwasów z rodziny *n-3* są oleje: lniany (52,7 %), żmijowcowy (43,6 %) i lniankowy (35,6 %).
2. Optymalna proporcja pomiędzy kwasami z rodziny *n-6* i *n-3* (4 : 1) jest w oleju z nasion czarnej porzeczki. W oleju lnianym, żmijowcowym i lniankowym dominują kwasy z rodziny *n-3* (proporcje odpowiednio: 1 : 3,3; 1 : 2,1; 1 : 1,5), natomiast w oleju ogórecznikowym z rodziny *n-6*.
3. Olej ogórecznikowy, żmijowcowy oraz olej z nasion czarnej porzeczki zawierają rzadko występujące, cenne pod względem odżywczym kwasy tłuszczowe, takie

- jak: γ -linolenowy i stearydonowy, odpowiednio: 24,1 % i 0,2 %, 10,6 % i 13,0 %, oraz 12,4 % i 2,4 %.
4. Olej z nasion czarnej porzeczki jest znaczącym źródłem witaminy E (525,1 mg/kg). Niski współczynnik Harrisa oleju lnianego, lniankowego, ogórecznikowego i żmijowcowego wskazuje na potrzebę ich wzbogacania w witaminę E.
 5. Badane oleje zawierają niedużo fitosteroli, od 320 mg/100 g (olej ogórecznikowy) do 560 mg/100 g (olej z nasion czarnej porzeczki), a dominował wśród nich β -sitosterol.

Literatura

- [1] Bartnikowska E.: Fizjologiczne działanie nienasyconych kwasów tłuszczowych z rodziny omega-6 i omega-3. *Mat. 12. Międzyn. Konf. Naukowej „Postępy w technologii tłuszczów roślinnych”*, Piešťany, Słowacja, 2004, ss. 15-29.
- [2] Bartnikowska E. Biological activities of phytosterols with particular attention to their effects on lipid metabolism. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2009, **59**, (2), 105-112.
- [3] Bramley P.M., Elmadfa I., Kafatos A., Kelly F.J., Manios Y., Roxborough H.E., Schuch W., Sheehy P.J.A., Wagner K-H.: Vitamin E. *Review. J. Sci. Food Agric.*, 2000, **80**, 913-938.
- [4] Dzik J.: Kwas stearydonowy (C18:4 (n-3) – źródła roślinne i potencjalne znaczenie w żywieniu człowieka. *Żyw. Człow. Metabol.*, 2005, **32**, 56-64.
- [5] Eittenmiller R.R., Landem Jr., W.O., Augustin J.: Vitamin Analysis. In: *Food Analysis*. S. Nielsen Ed. Aspen Publishers, Gaithersburg, 1998, 281-291.
- [6] Eittenmiller R., Lee J.: Vitamin E: food chemistry, composition and analysis. Marcel Dekker, New York, USA, 2004.
- [7] German B.J., Dilard C.J. Saturated fats: what dietary intake? *Am. J. Clin. Nutr.* 2004, **80**, (3), 550-559
- [8] Hands E.S. Lipid composition of selected foods. In: *Baileys industrial oil & fat products*. Y.H. Hui Ed. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1996, vol. 1, pp. 441-505.
- [9] Horrobin D.F.: Nutritional and medical importance of gamma-linolenic acid. *Prog. Lip. Res.*, 1992, **31**, 163-194.
- [10] Horrobin D.F.: Fatty acid metabolism in health and disease: the role of D6-desaturase. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1993, **57**, 732-736.
- [11] Kafatos A.G., Codrington C.A.: The Eurodiet project. Core Report. Nutrition & Diet for Healthy Lifestyle in Europe, 2000, <http://eurodiet.med.uoc.gr/EurodietCoreReport>.
- [12] Kłosiewicz-Latoszek L.: Znaczenie kwasów tłuszczowych omega-3 w profilaktyce chorób sercowo-naczyniowych. *Żyw. Człow. Metab.*, 2002, **29**, 78-86.
- [13] Kritchevsky D., Chen S.C.: Phytosterols – health benefits and potential concerns: a review. *Nutritional Res.*, 2005, **25**, 413-428.
- [14] Li D., Attar-Bashi N., Sinclair A.J.: α -linolenic acid and heart disease. In: *Flaxseed in human nutrition*. L. Thompson, S. Cunnae Eds. AOCS Press, Champaign, Illinois, 2003, pp. 245-259.
- [15] Mag T.K., Reichert R.D.: A new recommended calculation of vitamin E activity. Implications for the vegetable oil industry. *Inform*, 2002, **13**, 836-838.
- [16] PN-EN ISO 5508:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Analiza estrów metylowych kwasów tłuszczowych metodą chromatografii gazowej.

- [17] PN-EN ISO 12228:2002. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie poszczególnych steroli i ich całkowitej zawartości. Metoda chromatografii gazowej.
- [18] PN-EN 12822:2002. Artykuły żywnościowe. Oznaczanie zawartości witaminy E metodą wysokosprawną chromatografii cieczowej.
- [19] Przysławski J., Bolesławska I.: Tłuszcze pokarmowe – czynnik terapeutyczny czy patogenetyczny. *Tłuszcze Jadalne*, 2006, **41**, 179-192.
- [20] Shahidi F., Shukla V.K.S.: Nontriacylglycerol constituents of fats, oils. *Inform*, 1996, **7**, 1227-1231.
- [21] Szostak W.: Tłuszcze a zdrowie. *Mat. Konf. Naukowej „Współczesne poglądy na wartość żywieniową tłuszczów”*, Warszawa, 2006, płyta CD.
- [22] Tahvonen R.L., Schwab U.S., Linderborg K.M., Mykkänen H.M., Kallio H.O.: Blackcurrent seed oil supplements differ in their effects on fatty acid profiles of plasma lipids, and concentrations of serum total and lipoprotein lipids, plasma glucose and insulin. *J. Nutr. Bioch.*, 2005, **16**, 353-359.
- [23] Witting L.A.: Recommended dietary allowance for vitamin E. *Am. J. Clin. Nutr.* 1972, **5**, 257-261.
- [24] Yanishlieva–Maslarova N.V.: In: Antioxidants in food. Practical applications. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon Eds., CRC Press, Cambridge, England, pp. 22-70.
- [25] Ziemiański Ś.: Fizjologiczna rola kwasów tłuszczowych *n-6* i *n-3* w ustroju człowieka ze szczególnym uwzględnieniem profilaktyki cywilizacyjnych chorób metabolicznych. *Zbiór prac 3. Symp. „Olej z nasion wiesiołka i inne oleje zawierające kwasy *n-6* lub *n-3* w profilaktyce i terapii. Sulejów*, 1998, 11–20.
- [26] Ziemiański Ś., Budzyńska-Topolowska J.: *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1991.

ASSESSMENT OF NUTRITIVE VALUE OF PLANT OILS WITH HIGH CONTENT OF LINOLENIC ACIDS BASED ON THE COMPOSITION OF FATTY ACIDS, TOCOPHEROLS, AND STEROLS

S u m m a r y

The objective of this study was to assess the nutritive value of plant oils with high content of linolenic acids based on the composition of fatty acids, tocopherols, and sterols.

The following cold pressed plant oils were analyzed: flax oil, camelina oil, borage oil, and echium oil, and a refined oil of blackcurrant seeds. The content and composition of fatty acids, tocopherols, and sterols were determined. The oils examined were characterized by a considerable nutritional value owing to the high content of unsaturated fatty acids, especially polyenic acids (50 - 80 %), mainly belonging to an *n-3* family. The oils of flax, echium, and camelina A are a good source of acids from the *n-3* family. The optimal ratio (4:1) between the acids from the *n-6* and *n-3* families occurs in the blackcurrant seed oil. The oils of borage, echium, and blackcurrant seeds contain γ -linolenic and stearidonic fatty acids, which occur rarely and are highly valuable as regards their nutritive value. The blackcurrant seed oil is a significant source of vitamin E. A low Harris coefficient of flax oil, and, also, of camelina, borage, and echium oils prove that those oils should be enriched with vitamin E. The oils analyzed show a relatively low content of phytosterols, and, among them, β -sitosterol prevails.

Key words: plant oils, nutritive value, fatty acids, tocopherols, sterols 